PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-335043

(43)Date of publication of application: 25.11.2003

(51)Int.CI.

B41M 5/00 B05D 5/04 B41J 2/01

(21)Application number: 2002-144219 (71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

20.05.2002

(72)Inventor: TSUJIHATA SHIGENORI

KOIKE KAZUYUKI

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet which is strong and free from a crack or the like, has a good ink absorbing property and is excellent in storage stability of an image part without using a boron compound which is a substance regulated by emission standards. SOLUTION: A receptive layer of a coloring material on a substrate contains (a) a water soluble resin having a functional group to be selected from a carboxyl group, a sulflic group, an acetoacetyl group and an reactive ketone group, (b) a crosslinking agent capable of being reacted with the functional group and (c) a fine particle, and has a three-dimensional mesh structure of 50-80% in a void volume to provide the ink jet recording sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-335043 (P2003-335043A)

(43)公開日 平成15年11月25日(2003.11.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号		FΙ		テーマコード(参考)					
В41М	5/00		B41M	5/00	B 2C056					
B05D	5/04		B05D	5/04	2H086					
В41Ј	2/01		B41J	3/04	101Y 4D075					
			審査請求	未請求	請求項の数 9 OL (全 21 頁)					
(21)出願番号		特顏2002-144219(P2002-144219)	(71) 出顧人		000005201 富士写真フイルム株式会社					
(22)出顧日		平成14年5月20日(2002.5.20)			川県南足柄市中沼210番地					
(DD) MEACH			(72)発明者 辻畑 茂朝 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内							
			(72)発明者	静岡	和幸 県富士宮市大中里200番地 富士写真 ルム株式会社内					
		,	(74)代理人		79049 土 中島 淳 (外3名)					
					最終頁に続く					

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57)【要約】

【課題】排水規制物質であるホウ素化合物を使用することなく、ヒビ割れ等の発生が無く強固で、良好なインク吸収性を有し、画像部の保存安定性に優れたインクジェット記録用シートを提供すること。

【解決手段】支持体上の色材受容層が、a)カルボキシル基、スルホキシル基、アセトアセチル基及び反応性ケトン基から選ばれる官能基を有する水溶性樹脂、b)該官能基と反応しうる架橋剤、並びにc)微粒子を含み、空隙率が50~80%の3次元網目構造を有するインクジェット記録用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、a)カルボキシル基、スルホキシル基、アセトアセチル基及び反応性ケトン基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有する水溶性樹脂、b)該官能基と反応しうる架橋剤、並びにc)微粒子を含み、空隙率が50~80%の3次元網目構造を有するインクジェット記録用シート。

【請求項2】 水溶性樹脂がカルボキシル基又はスルホキシル基を有する水溶性樹脂であり、架橋剤が2価以上 10の価数を有する、金属塩、アミン化合物、ヒドラジン化合物、エボキシ化合物、N-メチロール化合物、アジリジン化合物及びオキサゾリン化合物から選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 水溶性樹脂がアセトアセチル基を有する水溶性樹脂であり、架橋剤が2価以上の価数を有する金属塩、アミン化合物、ヒドラジン化合物、エポキシ化合物及びN-メチロール化合物から選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 水溶性樹脂が反応性ケトン基を有する水溶性樹脂であり、架橋剤が2価以上の価数を有するアミン化合物及び/又はヒドラジン化合物である請求項1 記載のインクジェット記録用シート。

【請求項5】 官能基を有する水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、多糖類、ゼラチン類及びアクリル系樹脂から選ばれる1種又は2種以上である請求項1から4のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

【請求項6】 2価以上の価数を有するアミン化合物が1級、2級又は3級アミノ基を有する重合体である請求項2から5のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

【請求項7】 微粒子が、シリカ微粒子、アルミナ微粒子及び擬ベーマイトから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

【請求項8】 色材受容層が、さらに、アニオン性染料を固定しうる媒染剤を含むことを特徴とする請求項1 40から7のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

【請求項9】 色材受容層が、前記支持体表面に微粒子と水溶性樹脂とを含有する塗布液Aを塗布し、(1)該塗布と同時、(2)該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって前記塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3)前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに媒染剤を含む塗布液Bを付与して得られ、架橋剤を塗布液A、塗布液B、及び、これら塗布液以外の塗布液Cの1又は2以上に添加して得られることを特徴と

する請求項1から8のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク(色材として染料又は顔料を用いたもの)及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、溶融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に供給される被記録材に関し、詳しくは、ホウ素を使用せずに製造でき、かつ経時にじみが少ないインクジェット記録用シートに関する。

[0002]

【従来の技術】近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法および記録装置も開発され、各々実用化されている。これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード(装置)が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から、オフィスは20 勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード(装置)の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、(1)速乾性があること(インクの吸収速度が大きいこと)、(2)インクドットの径が適正で均一であること(イジミのないこと)、(3)粒状性が良好であること、(4)ドットの真円性が高いこと、(5)色濃度が高いこと、(6)彩度が高いこと(くすみのないこと)、(7)印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、(8)記録シートの白色度が高いこと、

(9) 記録シートの保存性が良好なこと(長期保存でも 黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまな いこと(経時=ジミが良好な事))、(10)変形しにく く寸法安定性が良好であること(カールが十分小さいこ と)、(11)ハード走行性が良好であること等が挙げ られる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得 る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上 記諸特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類 似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】上記した諸特性の向上を目的として、近年では色材受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用シートが開発され実用化されている。 このようなインクジェット記録用シートは多孔質構造を有することで、インク受容性(速乾性)に優れ高い光沢を有するものとなる。

布液Cの1又は2以上に添加して得られることを特徴と 50 【0005】例えば、特開平10-119423号や同

10-217601号公報等では、微細な無機顔料粒子 及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有する色材受容 層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シート が提案されている。これらの記録用シート、特に、無機 顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなる色 材受容層を設けたインクジェット記録用シートは、その 構成によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成 し得る高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すこと ができるとされている。さらに、これらの色材受容層の 被膜強度を向上させ、ひび割れを防止する手段として、 水溶性樹脂を硬化剤により硬化させることが広く知られ ている。このような硬化剤の具体例としては従来、エボ キシ化合物、アルデヒド類、ポリイソシアネート類、メ チロール尿素、活性ハロゲン化化合物、ホウ素およびそ の塩、硼砂、ミョウバン等が知られており、これらの硬 化剤のうちホウ酸およびその塩が最も好ましいとされて いる。

【0006】しかしながら、ホウ素化合物は排水規制物質であるために環境問題を考慮して、その代替品の使用が望まれている。ホウ素化合物を使用しない多孔質構造 20からなる色材受容層を設けたインクジェット記録用シートは特開2001-253661号公報、特開2000-253661号公報等に記載されている。しかしながらこれらの方法では、十分な皮膜強度をえることができない。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来に おける諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課 題とする。即ち、本発明の目的は、環境汚染物質である ホウ酸を含有せず、十分な皮膜強度を有し、かつ長時間 30 保存された場合でも経時ニジミを生じることがないイン クジェット記録用シートを提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】斯かる実情に鑑み、本発明者は鋭意研究を行ったところ、下記のインクジェット記録用シートが、ホウ酸を使用せず上記課題を解決し得るものであることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は次のものを提供するものである。

【0009】<1> 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、a)カルボキシル基、スルホキシル基、アセトアセチル基及び反応性ケトン基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有する水溶性樹脂、b)該官能基と反応しうる架橋剤、並びにc)微粒子を含み、空隙率が50~80%の3次元網目構造を有するインクジェット記録用シート。<2> 水溶性樹脂がカルボキシル基又はスルホキシル基を有する水溶性樹脂であり、架橋剤が2価以上の価数を有する、金属塩、アミン化合物、ヒドラジン化合物、エボキシ化合物、Nーメチロール化合物、アジリジン化合物及びオキサゾルン化合物のお週ばわる1種又は2種

以上である<1>記載のインクジェット記録用シート。 <3> 水溶性樹脂がアセトアセチル基を有する水溶性 樹脂であり、架橋剤が2価以上の価数を有する金属塩、 アミン化合物、ヒドラジン化合物、エポキシ化合物及び N-メチロール化合物から選ばれる1種又は2種以上で ある<1>記載のインクジェット記録用シート。

<4> 水溶性樹脂が反応性ケトン基を有する水溶性 樹脂であり、架橋剤が2価以上の価数を有するアミン化 合物及び/又はヒドラジン化合物である<1>記載のイ ンクジェット記録用シート。

<5> 官能基を有する水溶性樹脂が、ボリビニルアルコール系樹脂、多糖類、ゼラチン類及びアクリル系樹脂から選ばれる1種又は2種以上である<1>から<4>のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。
<6> 2価以上の価数を有するアミン化合物が1級、2級又は3級アミノ基を有する重合体である<2>から<5>のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

<7> 微粒子が、シリカ微粒子、アルミナ微粒子及び擬ベーマイトから選ばれる1種又は2種以上であるととを特徴とする<1>から<6>のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

<8> 色材受容層が、さらに、アニオン性染料を固定しうる媒染剤を含むことを特徴とする<1>から<7>のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。<9> 色材受容層が、前記支持体表面に微粒子と水溶性樹脂とを含有する塗布液Aを塗布し、(1)該塗布と同時、(2)該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって前記塗布層が減率乾燥を示す前、又は

(3)前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに媒染剤を含む塗布液Bを付与して得られ、架橋剤を塗布液A、塗布液B、及び、これら塗布液以外の塗布液Cの1又は2以上に添加して得られることを特徴とする<1>から<8>のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用シートは、その色材受容層が、a)カルボキシル基、スルホキシル基、アセトアセチル基及び反応性ケトン基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有する水溶性樹脂、40 b)該官能基と反応しうる架橋剤、並びにc)微粒子を含み、空隙率が50~80%の3次元網目構造を有することで、ホウ酸を使用せず、かつ経時ニジミを少なくし得ることを特徴とするものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】(水溶性樹脂)本発明において、色材受容層中に含まれる水溶性樹脂は、カルボキシル基、スルホキシル基、アセトアセチル基及び反応性ケトン基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有する。

エポキシ化合物、N-メチロール化合物、アジリジン化 【0011】カルボキシル基を有する重合体は、例えば合物及びオキサゾリン化合物から選ばれる1種又は2種 50 カルボキシル基を有する単量体の(共)重合により得ら

れる。カルボキシル基を有する単量体として(メタ)ア クリル酸、ビニル安息香酸、無水マレイン酸、無水イタ コン酸 等が挙げられる。また、高分子反応により重合 体中にカルボキシル基を付与してもよい。例えば、カル ボン酸エステル基を有する単量体(例えば(メタ)アク リレート (例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチ ル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレー ト、ベンジル (メタ) アクリレート等) の (共) 重合に より得られる重合体を加水分解する方法、あるいはカル ボン酸無水物(例えば、無水マロン酸、無水コハク酸、 無水トリメリット酸など)を付加させる方法が挙げられ る。が挙げられる。さらにカルボキシル基を有する重合 体は、多糖類(例えば、アルギン酸、ベクチン、カルボ キシメチルセルロース等)あるいはゼラチン類を使用し ても良い。

【0012】スルホキシル基を有する重合体は、スルホ キシル基を有する単量体の(共)重合により得られる。 スルホキシル基を有する単量体としては、スチレンスル ホン酸、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパン スルホン酸、3-スルホプロピル (メタ) アクリレー ト、アリルスルホン酸等が挙げられる。さらにスルホキ シル基を有する水溶性樹脂として、多糖類を使用しても 良く、その具体例としては、カラギーナン、アガロース 等が挙げられる。

【0013】アセトアセチル基を有する水溶性樹脂は、 アセトアセチル基を有する単量体の(共)重合により得 られる。この様な単量体としてはアセトアセトキシエチ ル(メタ)アクリレートが挙げられる。あるいは高分子 反応により、アセトアセチル基を付加しても良い。

【0014】反応性ケトン基を有する水溶性樹脂は、反 30 応性ケトン基を有する単量体の(共)重合により得られ る。この様な単量体としてはジアセトン(メタ)アクリ ルアミドが挙げられる。

【0015】本発明における好ましい水溶性樹脂として は、上記官能基を有する変性PVA(例えばアニオン変 性PVA、アセトアセチル変性PVA、ジアセトンアクリルア ミド変性PVA)、多糖類(例えばアルギン酸、ペクチ ン)、ゼラチン類、アクリル系樹脂(たとえばポリアク リル酸)が挙げられ、変性PVAが特に好ましい。

てもよく、2種以上を併用、あるいはその他の水溶性樹 脂を併用してもよい。本発明の水溶性樹脂の含有量とし ては、色材受容層の全固形分質量に対して、9~40質 量%が好ましく、12~33質量%がより好ましい。

【0017】(架橋剤)

(架橋剤) 本発明のインクジェット記録用シートの色材 受容層は、微粒子および水溶性樹脂を含む塗布層が、更 に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含み、該架橋剤と 水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層で ある。本発明における水溶性樹脂の架橋剤は、前記水溶 50 リシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシ

性樹脂に含まれるカルボキシル基、スルホキシル基、ア セトアセチル基又は反応性ケトン基との反応により架橋 形成するものである。

【0018】前記水溶性樹脂がカルボキシル基又はスル ホキシル基を有する水溶性樹脂の場合、架橋剤として は、2価以上の価数を有する金属塩、アミン化合物、ヒ ドラジン化合物、エポキシ化合物、N-メチロール化合 物、アジリジン化合物及びオキサゾリン化合物から選ば .れる1種又は2種以上が挙げられる。

【0019】金属塩の具体例としては、塩化カルシウ ム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カ ルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化 亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸ア ルミニウム、乳酸アルミニウム、4塩化チタン、乳酸チ タン、テトライソプロピルチタネート、酢酸ジルコニウ ム、オキシ塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモ ニウム、クロムミョウバン、カリウムミョウバン、塩基 性ポリ水酸化アルミニウム、塩化コバルト、塩化第1 鉄、硫酸第1鉄、塩化第2鉄、酢酸クロム、酢酸パリウ 20 ム 等が挙げられる。

【0020】アミン化合物の具体例としては、エチレン ジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミ ン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミ ン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジ シクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミン、フェニレ ンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテト ラミン、トリアミノプロパン、アミノ基を有する重合体 (例えばポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリ アリルアミン)等が挙げられる。

【0021】ヒドラジン化合物の具体例としては、カル ボヒドラジド、チオカルボヒドラジド、エチレン-1. 2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジ ン、ブチレン-1,4-ジヒドラジン、シュウ酸ジヒド ラジド、プロピオン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラ ジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジ ド、アジビン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジ ド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、 イタコン酸ジヒドラジド、サリチル酸ジヒドラジド、イ ソフタル酸ジヒドラジド、4、41-オキシベンゼンス 【0016】 これらの水溶性樹脂はそれぞれ単独で用い 40 ルホニルヒドラジド、ヒドラジド基を有するビニル重合 体(例えばアミノポリアクリルアミド) 等が挙げられ

> 【0022】エポキシ化合物の具体例としては、エチレ ングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリ コールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコー ルジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジレー ト、o-フタル酸ジグリシジレート、p-フタル酸ジグ リシジレート、ハイドロキノンキグリシジルエーテル、 ビスフェノールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグ

ジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエ ーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテ ル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グ リセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグ リシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエー テル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテ ル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、トリグリ シジルートリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレ ート 等が挙げられる。

【0023】N-メチロール化合物の具体例としては、 N-メチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイ ン、メチロールメラミン等が挙げられる。アジリジン 化合物の具体例としてはトリメチロールプロパンートリ -β-アジルジニルプロピオネート、テトラメチロール メタンートリーβ-アジリジニルプロピオネート、N. N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ピス(1-アジリ ジンカルボサミド)、N. N' - ヘキサメチレン-1, 6'-ビス(1-アジリジンカルボキサミド)、N. N'-トルエン-2, 4'-ビス(1-アジリジンカル ボサミド) 等が挙げられるオキサゾリン化合物の具体 20 例としては、1,2-ジオキサゾリニルエタン、1,4 -ジオキサゾリニルブタン、1,4-ジオキサゾリニル ベンゼン、N, N' -ジオキサゾリニルエチレンジアミ ン、オキサゾリニル基を有するビニル重合体等が挙げら れる。

【0024】とれらの架橋剤のうち、アルミニウム塩、 ジルコニウム塩、エチレンジアミン、トリエチレンテト **ラミン、ポリアリルアミン、エチレングリコールジグリ** シジルエーテルが特に好ましい。

【0025】前記水溶性樹脂がアセトアセチル基を有す る水溶性樹脂である場合、架橋剤は2価以上の価数を有 する金属塩、アミン化合物、ヒドラジン化合物、エポキ シ化合物及びN-メチロール化合物から選ばれる1種ま たは2種以上が好ましい。架橋剤の具体例としては、上 記の例と同様である。これらの架橋剤のうち、アルミニ ウム塩、ジルコニウム塩、エチレンジアミン、トリエチ レンテトラミン、ポリアリルアミン、エチレングリコー ルジグリシジルエーテルが特に好ましい。

【0026】前記水溶性樹脂が反応性ケトン基を有する 水溶性樹脂である場合、架橋剤は2価以上の価数を有す 40 るアミン化合物及びヒドラジン化合物から選ばれる1種 または2種以上が好ましい。架橋剤の具体例としては、 上記の例と同様である。とれらの架橋剤のうち、ポリア リルアミン、アジピン酸ジヒドラジド、アミノポリアク リルアミドが特に好ましい。

【0027】上記水溶性樹脂/架橋剤の組み合わせは1 種単独でも、2種以上を組み合わせて用いても良い。架 橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して1~50質量%が 好ましく、5~40質量%がより好ましい。

シートでは、その色材受容層が、上記水溶性樹脂,架橋 剤に加え微粒子を含有する。インクジェット記録用シー トの色材受容層は、微粒子を含有することにより多孔質 構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上す る。特に、該微粒子の色材受容層における固形分含有量 が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えて いると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能と なり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録 用シートが得られるので好ましい。ことで、微粒子の色 10 材受容層における固形分含有量とは、色材受容層を構成 する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量 である。本発明に用いる微粒子としては、有機微粒子、 無機微粒子のいずれでもよいが、インク吸収性及び画像 安定性の点から、無機微粒子が好ましい。

8

【0029】上記有機微粒子として好ましいものとして は、例えば乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソ ープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合など により得られるポリマー微粒子が挙げられ、具体的に は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポ リアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノー ル樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス又はエマルジ ョン状のポリマー微粒子等が挙げられる。

【0030】上記無機微粒子としては、例えば、シリカ 微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウ ム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロ イサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネ シウム、硫酸カルシウム、擬ベーマイト、酸化亜鉛、水 酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウ ム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジル コニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリ ウム等が挙げられる。とれらの中でも良好な多孔質構造 を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリ カ、アルミナ微粒子又は擬ベーマイトが好ましい。微粒 子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した 状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は 2μm以下が好ましく、200nm以下がより好まし い。更に、平均一次粒径が20nm以下のシリカ微粒 子、平均一次粒径が30nm以下のコロイダルシリカ、 平均一次粒径が20nm以下のアルミナ微粒子、又は平 均細孔半径が2~15 nmの擬ベーマイトがより好まし く、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ベーマイト が好ましい。

【0031】このうち、シリカ微粒子は、通常その製造 法により湿式法粒子と乾式法 (気相法) 粒子とに大別さ れる。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シ リカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含 水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハ ロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水 分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによ 【0028】(微粒子)本発明のインクジェット記録用 50 って加熱還元気化し、とれを空気で酸化する方法(アー

ク法) によって無水シリカを得る方法が主流であり、 「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シ リカ微粒子を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子と しては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

【0032】上記気相法シリカは、含水シリカと表面の シラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異な った性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成する のに適している。この理由は明らかではないが、含水シ リカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密 度が5~8個/nm'で多く、シリカ微粒子が密に凝集 (アグリゲート) し易く、一方、気相法シリカの場合に は、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2~3個 /n m'であり少ないことから疎な軟凝集(フロキュレ ート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるもの と推定される。

【0033】上記気相法シリカは、比表面積が特に大き いので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈 折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受 容層に透明性を付与でき、髙い色濃度と良好な発色性が 得られるという特徴がある。受容層が透明であること は、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フ ォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い 色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0034】上記気相法シリカの平均一次粒子径として は30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好まし く、10nm以下が特に好ましく、3~10nmが最も 好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水 素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次 粒子径が30nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形 成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させ 30 ることができる。

【0035】また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子 と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカと を併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量 は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上が更に 好ましい。

【0036】本発明に用いる無機微粒子としては、アル ミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合 物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良 く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ベー 40 マイト (A 1,O,・n H,O) が好ましい。アルミナ水 和物は、種々の形態のものを用いることができるが、容 易に平滑な層が得られるととからゾル状のベーマイトを 原料として用いることが好ましい。

【0037】擬ベーマイトの細孔構造については、その 平均細孔半径は1~30nmが好ましく、2~15nm がより好ましい。また、その細孔容積は0.3~2.0 cc/gが好ましく、 $0.5\sim1.5cc/g$ がより好 ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、 窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸 50 の平均細孔径が25nm以下、空隙率が50~80%、

脱着アナライザー(例えば、コールター社製の商品名 「オムニソープ369」)により測定できる。また、ア ルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積 が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径 は30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好まし い。更に、平均一次粒径が30nm以下のコロイダルシ リカも好ましいものとして挙げられる。本発明に用いる 無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、 挺ベーマイトが好ましい。

【0038】上述の微粒子をインクジェット記録用シー トに用いる場合は、例えば、特開平10-81064 号、同10-119423号、同10-157277 号、同10-217601号、同11-348409 号、特開2001-138621号、同2000-43 401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同200 1-138627号、特開平11-91242号、同8 -2087号、同8-2090号、同8-2091号、 同8-2093号、同8-174992号、同11-1 20 92777号、特開2001-301314号等公報に 開示された態様でも、好ましく用いることができる。

【0039】<微粒子と水溶性樹脂との含有比>微粒子 (x)と水溶性樹脂(y)との質量含有比 [PB比(x /y)〕は、色材受容層の膜構造及び膜強度にも大きな 影響を与える。即ち、質量含有比〔PB比〕が大きくな ると、空隙率、細孔容積、表面積(単位質量当り)が大 きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【0040】本発明の色材受容層は、上記質量含有比 〔PB比(x/y)〕としては、該PB比が大き過ぎる ことに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防 止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙 が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少すること でインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1. 5~10が好ましい。

【0041】インクジェットプリンターの搬送系を通過 する場合、記録用シートに応力が加わることがあるの で、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要 である。またシート状に裁断加工する場合、色材受容層 の割れや剥がれ等を防止する上でも、色材受容層には十 分な膜強度を有していることが必要である。これらの場 合を考慮すると、前記質量比(x/y)としては5以下 がより好ましく、一方インクジェットプリンターで、髙 速インク吸収性を確保する観点からは、2以上であると とがより好ましい。

【0042】例えば、平均一次粒子径が20nm以下の 気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、質量比(x/ y)2~5で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体 上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の 二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、そ

細孔比容積が0.5ml/g以上、比表面積が100m */g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成すること ができる。

【0043】(媒染剤)本発明においては、形成画像の 耐水性及び耐経時ニジミの向上を図るために、色材受容 層に媒染剤が含有されるのが好ましい。上記媒染剤とし ては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー(カチオン 性媒染剤)、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤を色 材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を 安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることがで きる。有機媒染剤および無機媒染剤はそれぞれ単独種で 使用しても良いし、有機媒染剤および無機媒染剤を併用 してもよい。

【0044】媒染剤は、微粒子と水溶性樹脂を含む塗布 液(塗布液A)に添加するか、又は微粒子との間で凝集 を生ずる懸念がある場合は、塗布液Bに含有させ塗布す る。

【0045】上記カチオン性媒染剤としては、カチオン 性基として、第1級~第3級アミノ基、又は第4級アン 20 モニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられ るが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することが できる。上記ポリマー媒染剤としては、第1級~第3級 アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基を 有する単量体(媒染モノマー)の単独重合体や、該媒染 モノマーと他のモノマー(以下、「非媒染モノマー」と いう。)との共重合体又は縮重合体として得られるもの が好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性 ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態で も使用できる。

【0046】上記単量体(媒染モノマー)としては、例 えば、トリメチルー p ービニルベンジルアンモニウムク ロライド、トリメチルーm-ビニルベンジルアンモニウ ムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモ ニウムクロライド、トリエチルーm-ピニルベンジルア ンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-エチル -N-p-ピニルベンジルアンモニウムクロライド、 N, N-ジエチル-N-メチル-N-p-ピニルベンジ ルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n ライド、N, Nージメチル-N-n-オクチル-N-p -ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N. N-ジ メチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモ ニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-ベンジルー N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメ チル-N-フェニル-N-p-ピニルベンジルアンモニ ウムクロライド:

ウムブロマイド、トリメチルーmーピニルベンジルアン モニウムブロマイド、トリメチルーpービニルベンジル アンモニウムスルホネート、トリメチルーm-ビニルベ ンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ピ ニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチルーm -ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N -トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル) エチル アンモニウムクロライド、N.N.N-トリエチルーN -2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロ 色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を 10 ライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4 -ビニルフェニル) エチルアンモニウムクロライド、 N. N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニル フェニル) エチルアンモニウムアセテート; 【0048】N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) ア クリレート、N. N-ジエチルアミノエチル (メタ) ア クリレート、N、N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N. N-ジエチルアミノプロピル (メ タ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メ タ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ)アクリルアミド、N. N-ジメチルアミノプロ ピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノ プロピル (メタ) アクリルアミドのメチルクロライド、 エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルブロマイ

ド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドに

よる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホ

ン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキ

ルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0049】具体的には、例えば、モノメチルジアリル アンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリ 30 ロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、トリエ チル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウ ムクロライド、トリメチルー2-(アクリロイルオキ シ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチルー2-(アクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライ ド、トリメチル-3- (メタクリロイルオキシ) プロピ ルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタク リロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、ト リメチル-2- (メタクリロイルアミノ) エチルアンモ ニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイル ープロピルーN-p-ビニルベンジルアンモニウムクロ 40 アミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチルー 2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロラ イド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ) エチル アンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリ ロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリ エチルー3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモ ニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルア ミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチルー 3-(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムクロ ライド:

【0047】トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニ 50 【0050】N、N-ジメチル-N-エチル-2-(メ

タクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N、NージエチルーNーメチルー2ー(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N、NージメチルーNーエチルー3ー(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムクロライド、トリメチルー2ー(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムブロマイド、トリメチルー3ー(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムブロマイド、トリメチルー2ー(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチルー3ー(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムアセコのテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、Nービニルイミダゾール、Nービニルー2ーメチルイミダゾール等も挙げられる。

【0051】また、アリルアミン、ジアリルアミンやそ の誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例 としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルア ミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジ アリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリル アミン硫酸塩、ジアリルメチルアミンおよびこの塩(該 塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、 ジアリルエチルアミンおよびこの塩(該塩としては、例 えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチ ルアンモニウム塩(該塩の対アニオンとしてはクロライ ド、酢酸イオン硫酸イオンなど)が挙げられる。尚、と れらのアリルアミンおよびジアリルアミン誘導体はアミ ンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に 応じて脱塩することが一般的である。また、N-ビニル アセトアミド、Nービニルホルムアミドなどの単位を用 い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とする とと、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0052】前記非媒染モノマーとは、第1級~第3級 アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基等 の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェ ットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相 互作用が実質的に小さいモノマーをいう。上記非媒染モ ノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキル エステル: (メタ) アクリル酸シクロヘキシル等の (メ タ) アクリル酸シクロアルキルエステル; (メタ) アク リル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステ ル: (メタ) アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステ 40 ル;スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等 の芳香族ビニル類;酢酸ビニル、プロビオン酸ビニル、 バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類; 酢酸アリ ル等のアリルエステル類:塩化ビニリデン、塩化ビニル 等のハロゲン含有単量体: (メタ) アクリロニトリル等 のシアン化ビニル;エチレン、プロピレン等のオレフィ ン類、等が挙げられる。

【0053】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル 401号、同2000-211235号、同2000-としては、アルキル部位の炭素数が1~18の(メタ) 309157号、同2001-96897号、同200 アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メ 50 1-138627号、特開平11-91242号、同8

タ) アクリル酸メチル、 (メタ) アクリル酸エチル、 (メタ) アクリル酸プロビル、 (メタ) アクリル酸イソプロビル、 (メタ) アクリル酸 n ーブチル、 (メタ) アクリル酸 t ーブチル、 (メタ) アクリル酸ヘキシル、 (メタ) アクリル酸ヘキシル、 (メタ) アクリル酸ステクリル酸2ーエチルヘキシル、 (メタ) アクリル酸ラウリル、 (メタ) アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。上記非媒染モノマーも、一種単独で又は二種以

上を組合せて使用できる。

14

【0054】更に、前記ポリマー媒染剤として、ポリジ アリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリ ロイルオキシエチルーβ-ヒドロキシエチルジメチルア ンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリアリ ルアミン及びその誘導体、ポリアミドーポリアミン樹 脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン 縮合物、ジメチルー2-ヒドロキシプロピルアンモニウ ム塩重合物、ポリアミジン、ポリビニルアミン、ジシア 20 ンジアミドーホルマリン重縮合物に代表されるジシアン 系カオチン樹脂、ジシアンアミドージエチレントリアミ ン重縮合物に代表されるポリアミン系カオチン樹脂、エ ピクロルヒドリンージメチルアミン付加重合物、ジメチ ルジアリンアンモニウムクロリド-SO:共重合物、ジ アリルアミン塩-SO2共重合物、第4級アンモニウム塩 基置換アルキル基をエステル部分に有する(メタ)アク リレート含有ポリマー、第4級アンモニウム塩基置換ア ルキル基を有するスチリル型ポリマー等も好ましいもの 30 として挙げることができる。

【0055】前記ポリマー媒染剤として、具体的には、 特開昭48-28325号、同54-74430号、同 54-124726号、同55-22766号、同55 -142339号、同60-23850号、同60-2 3851号、同60-23852号、同60-2385 3号、同60-57836号、同60-60643号、 同60-118834号、同60-122940号、同 60-122941号、同60-122942号、同6 0-235134号、特開平1-161236号の各公 報、米国特許2484430、同2548564号、同 3148061号、同3309690号、同41151 24号、同4124386号、同4193800号、同 4273853号、同4282305号、同44502 24号、特開平1-161236号、同10-8106 4号、同10-119423号、同10-157277 号、同10-217601号、同11-348409. 号、特開2001-138621号、同2000-43 401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同200

-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特開平7-118333号、特開2000-344990号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。中でもポリアリルアミン及びその誘導体が特に好ましい。

【0056】本発明における有機媒染剤としては、特に 10 経時滲みの防止の観点から、重量平均分子量が1000 00以下のポリアリルアミン及びその誘導体が好ましい。

【0057】本発明のポリアリルアミン又はその誘導体としては、公知の各種アリルアミン重合体及びその誘導体が使用できる。このような誘導体としては、ポリアリルアミンと酸との塩(酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、(メタ)アクリル酸などの有機酸、あるいはこれらの組み合せや、アリル20アミンの一部分のみを塩にしたもの)、ポリアリルアミンの高分子反応による誘導体、ポリアリルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体(該モノマーの具体例としては(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン類、(メタ)アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエステル類等)が挙げられる。

【0058】ポリアリルアミンおよびその誘導体の具体 例としては、特公昭62-31722号、特公平2-1 4364号、特公昭63-43402号、同63-434 03号、同63-45721号、同63-29881号、 特公平1-26362号、同2-56365号、同2-5 7084号、同4-41686号、同6-2780号、同 6-45649号、同6-15592号、同4-6862 2号、特許第3199227号、同3008369号、 特開平10-330427号、同11-21321号、 特開2000-281728号、同2001-1067 36号、特開昭62-256801号、特開平7-17 3286号、同7-213897号、同9-23531 8号、同9-302026号、同11-21321号、 ₩○99/21901号、₩○99/19372号、特 40 挙げられる。 開平5-140213号、特表平11-506488号 等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【0059】本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、無機媒染剤としては多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウ

ム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユ ーロピウム、ガドリニウム、ジスロプロシウム、エルビ ウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビ スマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。 【0060】具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化 カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バ リウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガ ン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガ ンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウ ム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシア ン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、 塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニ ッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水 和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩 基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チ オ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アル ミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第 一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二 鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、 硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライ ソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、 乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸 ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモ ニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニ ル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロ キシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸 マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マ グネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、 クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリん 30 酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モ リブデン、12モリブドリん酸 n 水和物、硝酸ガリウ ム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イッ トリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸 インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタ ン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、 オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオ ジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガ ドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝 酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が

【0061】本発明において、無機媒染剤としては、塩基性ポリ水酸化アルミニウムなどのアルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第IIIB族シリーズの金属化合物(塩または錯体)が好ましい。本発明で色材受容層に含まれる上記媒染剤量は、0.01g/m²~5g/m²が好ましく、0.1g/m²~3g/m²がより好ましい。

【0062】(その他の成分)本発明のインクジェット 記録用シートは、必要に応じて、更に各種の公知の添加 50 剤、例えば酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白 剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、渗み防止剤、 防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止 剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有すると とができる。

【0063】本発明において、色材受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3~8、好ましくは5~7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会(J.TAPP1)の定めた表面PHの測定の内A法(塗布法)により10測定を行う。例えば、前記A法に相当する(株)共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0064】具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グ リコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハ ク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、ク エン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル 酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン 酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩(2n, A1, C a, Mg等の塩)、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベ 20 ンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ メタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ 酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂 皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフ タレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、 トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルフ rニル酸、スルファミン酸、α-レゾルシン酸、β-レ ゾルシン酸、γ-レゾルシン酸、没食子酸、フロログリ シン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビ ン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、 ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これら の酸の添加量は、色材受容層の表面PHが3~8になる ように決定すればよい。

【0065】上記の酸は金属塩(例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩)、又はアミン塩(例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリプチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど)の形態で使用してもよい。

【0066】本発明においては、色材受容層に紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有せしめることが好ましい。これら紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物(ヒンダードフェノール化合物を含む)、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、〇一、Nー及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、

18 トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノ フェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、ア

スコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2 - (2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール化合物、2 - ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物(TEMPO化合物を含む)、2 - (2 - ヒドロキシフェニル)1,3,5,-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスポナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、カベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジ

キシ安息香酸化合物等が挙げられる。 【0067】とれらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好まし

ト化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息

香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロ

【0068】具体的な化合物例としては、特願2002 -13005号、特開平10-182621号、特開2 001-260519号、特公平4-34953号、特 公平4-34513号、特開平11-170686号、 特公平4-34512号、EP1138509号、特開 昭60-67190号、特開平7-276808号、特 開2001-94829号、特開昭47-10537 号、同58-111942号、同58-212844 号、同59-19945号、同59-46646号、同 59-109055号、同63-53544号、特公昭 36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-415 72号、同48-54965号、同50-10726 40 号、米国特許第2,719,086号、同3,707, 375号、同3,754,919号、同4,220,7 11号、

【0069】特公昭45-4699号、同54-532 4号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309 401号、同309402号、同310551号、同第 310552号、同第459416号、ドイツ公開特許 第3435443号、特開昭54-48535号、同6 0-107384号、同60-107383号、同60 -125470号、同60-125471号、同60-50 125472号、同60-287485号、同60-2 20

87486号、同60-287487号、同60-28 7488号、同61-160287号、同61-185 483号、同61-211079号、同62-1466 78号、同62-146680号、同62-14667 9号、同62-282885号、同62-262047 号、同63-051174号、同63-89877号、 同63-88380号、同66-88381号、同63 -113536号。

19

【0070】同63-163351号、同63-203 82号、同63-267594号、同63-18248 4号、特開平1-239282号、特開平2-2626 54号、同2-71262号、同3-121449号、 同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-119449号、同5-1886 87号、同5-188686号、同5-110490 号、同5-1108437号、同5-170361号、 特公昭48-43295号、同48-33212号、米 国特許第4814262号、同第4980275号等の 各公報に記載のものが挙げられる。

【0071】前記その他の成分は、1種単独でも2種以 上を併用してもよい。この前記その他の成分は、水溶性 化、分散化、ポリマー分散、エマルション化、油滴化し て添加してもよく、マイクロカプセル中に内包すること もできる。本発明のインクジェット記録用シートでは、 上記その他の成分の添加量としては、0.01~10g /m'が好ましい。

【0072】また、無機微粒子の分散性を改善する目的 で、無機微粒子表面をシランカップリング剤で処理して グ処理を行なう部位の他に、有機官能性基(例えば、ビ ニル基、アミノ基(1級~3級アミノ基、第4級アンモ ニウム塩基)、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、 アルキル基、フェニル基、エステル基等)を有するもの が好ましい。

【0073】本発明において、色材受容層用塗布液(塗 布液A)は界面活性剤を含有しているものが好ましい。 該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオ ン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれ も使用可能である。上記ノニオン系界面活性剤として は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリ オキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類(例え ば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ レングリーコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレ ンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエ ーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 等)、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポ リマー、ソルビタン脂肪酸エステル類(例えば、ソルビ タンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビ

脂肪酸エステル類(例えば、ポリオキシエチレンソルビ タンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモ ノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレー ト等)、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステ ル類(例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソ ルビット等)、グリセリン脂肪酸エステル類(例えば、 グリセロールモノオレート等)、ポリオキシエチレング リセリン脂肪酸エステル類(モノステアリン酸ポリオキ シエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチ **372号、同63-224989号、同63-2512 10 レングリセリン等)、ポリオキシエチレン脂肪酸エステ** ル類(ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエ チレングリコールモノオレート等)、ポリオキシエチレ ンアルキルアミン、アセチレングリコール類(例えば、 2, 4, 7, 9ーテトラメチルー5ーデシンー4, 7ー ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加 物、プロピレンオキサイド付加物等)等が挙げられ、就 中ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好まし い。該ノニオン系界面活性剤は、塗布液Aおよび塗布液 Bにおいて使用することができる。また、上記ノニオン 系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併 用してもよい。

【0074】上記両性界面活性剤としては、アミノ酸 型、カルボキシアンモニウムベタイン型、スルホンアン モニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイ ン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例え ば、米国特許第3,843,368号明細書、特開昭5 9-49535号公報、同63-236546号公報、 特開平5-303205号公報、同8-262742号 公報、同10-282619号公報等に記載されている もよい。該シランカップリング剤としては、カップリン 30 ものを好適に使用できる。該両性界面活性剤としては、 アミノ酸型両性界面活性剤が好ましく、該アミノ酸型両 性界面活性剤としては、特開平5-303205号公報 に記載されているように、例えば、アミノ酸(グリシ ン、グルタミン酸、ヒスチジン酸等) から誘導体化され たものが挙げられ、具体的には長鎖のアシル基を導入し たN-アミノアシル酸およびその塩が挙げられる。上記 両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併 用してもよい。

> 【0075】前記アニオン系界面活性剤としては、脂肪 40 酸塩(例えばステアリン酸ソーダ、オレイン酸カリ)、 アルキル硫酸エステル塩(例えばラウリル硫酸ナトリウ ム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン)、スルホン酸 塩(例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、 アルキルスルホコハク酸塩(例えばジオクチルスルホコ ハク酸ナトリウム)、アルキルジフェニルエーテルジス ルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。前記カ チオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4 极アンモニウム塩、ビリジニウム塩、イミダゾリウム塩 などが挙げられる。

タントリオレート等)、ポリオキシエチレンソルビタン 50 【0076】前記フッ素系界面活性剤としては、電解フ

ッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてパーフルオロアルキル基を持つ中間体を経て誘導される化合物が挙げられる。例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどが挙げられる。

21

【0077】前記シリコン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコンオイルが好ましく、これは、シロ 10 キサン構造の側鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造をとり得る。有機基変性としてアミノ変性、ポリエーテル変性、エボキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、ファ素変性等が挙げられる。

【0078】本発明で界面活性剤の含有量としては、色材受容層用塗布液(塗布液A)に対して0.001~2.0%が好ましく、0.01~1.0%がより好ましい。また、色材受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布20を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0079】本発明において、色材受容層はカール防止 用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。上記高沸 点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物 で、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温 で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。 具体的には、芳香族カルボン酸エステル類(例えばフタ ル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニル など)、脂肪族カルボン酸エステル類(例えばアジピン 酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチ ル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチル クエン酸トリエチルなど)、リン酸エステル類(例えば リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど)、エポ キシ類(例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メ チルなど)、アルコール類(例えば、ステアリルアルコ ール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジ エチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセ リン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DE GMBE)、トリエチレングリコールモノブチルエーテ 40 ル、グリセリンモノメチルエーテル、1,2,3-ブタ ントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサント リオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、 ポリエチレングリコールなど)、植物油(例えば大豆 油、ヒマワリ油など)高級脂肪族カルボン酸(例えばリ ノール酸、オレイン酸など)等が挙げられる。

【0080】(支持体)本発明の支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。

色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高 光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0081】上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ボリエチレンテレフタレート(PET)等のボリエステル類;ボリスルホン、ボリフェニレンオキサイド、ボリイミド、ボリカーボネート、ボリアミド等を挙げることができる。中でも、ボリエステル類が好ましく、特にボリエチレンテレフタレートが好ましい。上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50~200μmが好ましい。

【0082】高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142(紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0083】例えば、アート紙、コート紙、キャストコ ート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等 の高光沢性の紙支持体:ポリエチレンテレフタレート (PET) 等のポリエステル類、ニトロセルロース、セ ルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート 等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニ レンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ アミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有さ せて不透明にした(表面カレンダー処理が施されていて もよい。) 高光沢性のフィルム; 或いは、上記各種紙支 持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高 光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含 有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等 が挙げられる。白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム (例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸によ り空隙を形成した発泡PET)も好適に挙げることがで きる。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジンコート 紙も好適である。

【0084】上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、 $50~300~\mu$ mが好ましい。

【0085】また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0086】次に、前記レジンコート紙に用いられる原紙について詳述する。上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パル50 プとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBS

P、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いるととができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いるととが好ましい。但し、LBSP及び/又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。【0087】上記パルブは、不純物の少ない化学パルブ(硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ)が好ましく用いられ、漂白処理をおとなって白色度を向上させたパルプも有用である。

23

【0088】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテン 10 ダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化 チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ボリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加する ことができる。

【0089】抄紙に使用するバルブの濾水度としては、 CSFの規定で200~500mlが好ましく、また、 叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される 24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%と 20 の和が30~70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の 質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0090】原紙の坪量としては、30~250gが好ましく、特に50~200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40~250 μ mが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7~1.2g/mⁱ(JIS P-8118)が一般的である。更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20~200gが好ましい。

【0091】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のp Hは、JI S P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、 $5\sim9$ であるととが好ましい。

【0092】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)および/または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0093】特に、色材受容層を形成する側のボリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をボリエチレン中に添加し、不透明度、白色度および色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ボリエチレンに対して、概ね3~20質量%が好ましく、4~13質量%がより好ましい。ボリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも10~50μmが好適である。さらにボリエチレン層トに色材受容層との密着性を付与するために下途り

層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01~5μmが好ましい。【0094】ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0095】支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサル、大炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0096】バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、よリビニルビロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0097】(インクジェット記録用シートの作製)本 発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、例 えば、支持体表面に微粒子と水溶性樹脂とを含有する塗 布液Aを塗布し、(1)該塗布と同時、(2)該塗布に よって形成される塗布層の乾燥途中であって前記塗布層 が減率乾燥を示す前、又は(3)前記塗布層を乾燥して 塗膜を形成した後、のいずれかに媒染剤を含む塗布液 B を付与して得られる。このとき、架橋剤は、塗布液 A、 塗布液 B、及び、これら塗布液以外の塗布液 Cの1又は 2以上に添加する。

【0098】この様にして架橋硬化させた色材受容層を設けるととは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの 観点から好ましい。

層とも10~50μmが好適である。さらにポリエチレ 【0099】媒染剤を塗布液Bに添加すると、媒染剤が ン層上に色材受容層との密着性を付与するために下塗り 50 色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェ

26

ットの色材が十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐 水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布 液Aに含有させてもよく、その場合は、塗布液Aと塗布 液Bの媒染剤は同じものでも異なっていてもよい。

【0100】本発明において、少なくとも微粒子(例え は、気相法シリカ)と上記水溶性樹脂とを含有する色材 受容層用塗布液(塗布液A)は、例えば、以下のように して調製することができる。即ち、気相法シリカ等の微 粒子と分散剤を水中に添加して(例えば、水中のシリカ ル (例えば、エム・テクニック (株) 製の「クレアミッ クス」)を用いて、例えば10000 rpm (好ましく は5000~2000rpm)の高速回転の条件で例 えば20分間(好ましくは10~30分間)かけて分散 させた後、架橋剤(塗布液Aに加えてもよい。)、水溶 性樹脂の水溶液 (例えば、上記気相法シリカの1/3程 度の質量の水溶性樹脂となるように) を加え、上記と同 じ回転条件で分散を行なうことにより調製することがで きる。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを 下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることによ り、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形 成することができる。

【0101】また、上記微粒子と分散剤とからなる水分 散物の調製は、微粒子水分散液をあらかじめ調製し、該 水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水 溶液を微粒子水分散液に添加してよいし、同時に混合し てもよい。また、微粒子水分散液ではなく、粉体の微粒 子を用いて上記のように分散剤水溶液に添加してもよ い。上記の微粒子と分散剤とを混合した後、該混合液を 分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50~3 00 n m の 微粒子の水分散液を得ることができる。 該水 分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分 散機、媒体撹拌型分散機(ボールミル、サンドミルな ど)、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機 等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、 形成されるダマ状微粒子の分散を効率的におこなうとい う点から、媒体撹拌型分散機、コロイドミル分散機また は高圧分散機が好ましい。

【0102】また、各工程における溶媒として水、有機 溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。こ 40 の塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノ ール、エタノール、nープロパノール、iープロパノー ル、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセト ン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフ ラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げ られる。

【0103】また、上記分散剤としてはカオチン性のポ リマーを用いることができる。カオチン性のポリマーと しては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分 散剤としてシランカップリング剤を用いることも好まし 50 布液 A)を塗布すると同時に付与する場合、塗布液 A お

い。上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%~ 30%が好ましく、1%~10%が更に好ましい。 【0104】該色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、 エクストルージョンダイコーター、エアードクターコー ター、ブレッドコーター、ロッドコーター、ナイフコー ター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バ ーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができ

【0105】色材受容層用塗布液(塗布液A)の塗布と 微粒子は10~20質量%)、高速回転湿式コロイドミ 10 同時又は塗布した後に、該塗布層に塗布液Bが付与され るが、該塗布液Bは、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を 示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層 用塗布液(塗布液A)の塗布後、この塗布層が恒率乾燥 速度を示す間に媒染剤を導入することで好適に製造され

> 【0106】ことで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示 すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗 布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗 布された塗布層中の溶剤(分散媒体)の含有量が時間に 20 比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。との 「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、化学 工学便覧(頁707~712、丸善(株)発行、昭和5 5年10月25日) に記載されている。

【0107】上記の通り、塗布液Aの塗布後、該塗布層 が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、と の乾燥は一般に40~180℃で0.5~10分間(好 ましくは、0.5~5分間)行われる。この乾燥時間と しては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が 適当である。

【0108】上記第一の塗布層が減率乾燥速度を示すよ 層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴 霧する方法、③塗布液B中に、該塗布層が形成された支 持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0109】前記方法のにおいて、塗布液Bを塗布する 塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、 エクストルージョンダイコーター、エアードクターコー ター、ブレッドコーター、ロッドコーター、ナイフコー ター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バ ーコーター等の公知の塗布方法を利用することができ る。しかし、エクストリュージョンダイコーター、カー テンフローコーター、バーコーター等のように、既に形 成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方 法を利用することが好ましい。

【0110】塗布液Bの付与後は、一般に40~180 *Cで0.5~30分間加熱され、乾燥および硬化がおこ なわれる。中でも、40~150℃で1~20分間加熱 することが好ましい。

【0111】また、塗布液Bを、色材受容層塗布液(塗

よび塗布液 Bを、塗布液 Aが支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布(重層塗布)し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。 【0112】上記同時塗布(重層塗布)は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40~150℃で0.5~10分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、40~100℃で0.5~5分間加熱することにより行なわれ 10る。

【0113】上記同時塗布(重層塗布)を、例えば、エクストルージョンダイコーターによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口附近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障 20を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液(塗布液 A)および媒染剤溶液(塗布液 B)の塗布と共に、バリアー層液(中間層液)を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0114】上記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂(たとえば、ヒドロキシブロビルメチル 30セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等)、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のボリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0115】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダ、グロスカレンダ等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる40要因となることがあるため(即ち、インク吸収性が低下することがあるため)、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

【0116】カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30~150℃が好ましく、40~100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50~400kg/cmが好ましく、100~200kg/cmがより好ましい。

【0117】上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収

容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が $8nL/mm^2$ で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約 15μ m以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、 $10\sim50\mu$ mが好ましい。

28

【0118】また、色材受容層の細孔径は、平均細孔径で0.005 \sim 0.025 μ mが好ましく、0.01 \sim 0.025 μ mがより好ましい。上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター((株) 島津製作所製の商品名「ボアサイザー9320-PC2」を用いて測定することができる。

【0119】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。上記ヘイズ値は、ヘイズメーター(HGM-2DP:スガ試験機(株))を用いて測定することができる。

【0120】本発明のインクジェット記録用シートの構成層(例えば、色材受容層あるいはバック層など)には、ボリマー微粒子分散物を添加してもよい。このボリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性改良の目的で使用される。ボリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ボリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いボリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

【0121】また、本発明のインクジェット記録用シートは、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

[0.122]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り「質量部」及び「質量%」を表し、「平均分子量」及び「重合度」は、「質量平均分子量」及び「質量平均 重合度」を表す。

ェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収 50 【0123】(支持体の作製) LBKP100部からな

る木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナ ディアンフリーネス300m1まで叩解し、エポキシ化 べへン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド 1. 0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン 0. 1部、カチオンポリアクリルアミド0. 5部を、い ずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機 により秤量し170g/m'の原紙を抄造した。

29

【0124】上記原紙の表面サイズを調整するため、ボ リビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤(住友化学 工業 (株) 製の「Whitex BB」) を0.04% 10 持体とした。 添加し、これを絶乾質量換算で0.5g/m²となるよ うに上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にキャレンダ -処理を施して密度1.05g/ccに調整された基紙 を得た。

【0125】得られた基紙のワイヤー面(裏面)側にコ ロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用いて高密度 ポリエチレンを厚さ19μmとなるようにコーティング し、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層 面を「裏面」と称する。)。この裏面側の樹脂層に更に コロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸 20 色材受容層用塗布液A1を調製した。シリカ微粒子と水 化アルミニウム (日産化学工業(株)製の「アルミナゾ ル100」)と二酸化ケイ素(日産化学工業(株)製の 「スノーテックス〇」)とを1:2の質量比で水に分散 した分散液を、乾燥質量が0.2g/m'となるように *

<色材受容層塗布液A1の組成>

* 塗布した。

【0126】更に、樹脂層の設けられていない側のフェ ルト面(表面)側にコロナ放電処理を施した後、アナタ ーゼ型二酸化チタン10%、微量の群骨、及び蛍光増白 剤0.01% (対ポリエチレン) を含有し、MFR (メ ルトフローレート) 3. 8の低密度ポリエチレンを、溶 融押出機を用いて、厚み29 m となるように押し出 し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し (以下、との高光沢面を「オモテ面」と称する。)、支

【0127】実施例1

(色材受容層用塗布液 A 1 の調製) 下記組成中の Φ 気相 法シリカ微粒子と20イオン交換水と30「PAS-M-1」を混合し、髙速回転式コロイドミル (エム・テクニ ック(株)製の「クレアミックス」)を用いて、回転数 10000rpmで20分間かけて分散させた後、下記 ④アニオン変性PVAと⑤ポリオキシエチレンラウリルエ ーテルと6イオン交換水を含む溶液を加え、更に回転数 10000rpmで20分間かけて再度分散を行ない、 溶性樹脂との質量比 (PB比=①/④)は、4.5であ り、色材受容層用塗布液A1のpHは、4. 8で酸性を 示した。

[0128]

②気相法シリカ微粒子 (無機微粒子)

10.0部

((株)トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm)

②イオン交換水

51. 7部

③「PAS-M-1」(60%水溶液)

0.83部

(分散剤、日東紡(株)製)

④アニオン変性PVA(水溶性樹脂)8%水溶液

27.8部

((株) クラレ製の「PVA KL318」)

⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)

(花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)

⑥イオン交換水

33.0部

【0129】(インクジェット記録用シートの作製)上 記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行なった後、上 記から得た色材受容層用塗布液Alを、支持体のオモテ 面にエクストルージョンダイコーターを用いて200m !/m'の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機に て80℃(風速3~8m/秒)で塗布層の固形分濃度が 20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間※

②イオン交換水

※は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤 溶液 B1 に30 秒間浸漬して該塗布層上にその20g/ m'を付着させ(媒染剤溶液を付与する工程)、更に8 0℃下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これによ 40 り、乾燥膜厚32μmの色材受容層が設けられた本発明 のインクジェット記録用シート(1)を作製した。 [0130]

<媒染剤塗布液 B 1 の組成>

①ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液

25部

(媒染剤·架橋剤、日東紡(株)製)

59.7部

③塩化アンモニウム(表面pH調製剤)

0.8部

④ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)

10部

(花王(株) 製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6) ⑤メガファック「F1405」10%水溶液

2. 0部

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)

【0131】実施例2

* と同様にして実施例2に係るインクジェット記録用シー トを作製した

実施例1の〈色材受容層用塗布液A1の組成〉を〈色材 受容層用塗布液A2の組成〉に変更した以外は実施例1*

[0132]

<色材受容層塗布液A2の組成>

①気相法シリカ微粒子 (無機微粒子)

10.0部

((株)トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm)

②イオン交換水

51. 7部

③「PAS-M-1」(60%水溶液)

0.83部

(分散剤、日東紡(株)製)

④アニオン変性PVA(水溶性樹脂)8%水溶液

13.9部

((株) クラレ製の「PVA KL318」)

ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)8%水溶液

13.9部

((株)クラレ製の「PVA124」)

⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)

1.2部

(花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)

6イオン交換水

[0133]実施例3

実施例2の〈色材受容層塗布液A2〉においてアニオン 変性PVA(PVA KL-318;クラレ(株)製)を アニオ 20 【0136】実施例6 ン変性PVA (PVA KM618) に変更した以外は、実施例2 と同様にして実施例3に係るインクジェット記録用シー トを作製した。

【0134】実施例4

実施例2の〈色材受容層塗布液A2〉においてアニオン 変性PVA (PVA KL-318; クラレ(株)製) を ポリア クリル酸に変更した以外は、実施例2と同様にして実施 例4に係るインクジェット記録用シートを作製した。

【0135】実施例5

変性PVA (PVA KL-318; クラレ(株)製) をカルボキ シメチルセルロースに変更した以外は、実施例2と同様※

※にして実施例5に係るインクジェット記録用シートを作 製した。

実施例1の〈色材受容層塗布液A1〉においてアニオン 変性PVA (クラレ (株) 製のPVA「KL-318」) を ア セトアセチル変性 PVA (日本合成化学工業(株)製の 「Z200」)に変更した以外は、実施例1と同様にし て実施例6に係るインクジェット記録用シートを作製し た。

【0137】実施例7

実施例1の〈媒染剤塗布液B1の組成〉を下記〈媒染剤 塗布液B2の組成〉に変更した以外は、実施例1と同様 実施例2の〈色材受容層塗布液A2〉においてアニオン 30 にして、実施例7に係るインクジェット記録用シートを 作製した。

[0138]

<媒染剤塗布液B2の組成>

①乳酸アルミニウム(架橋剤)

0.65部

②ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液

25部

(媒染剤・架橋剤、日東紡(株)製)

3イオン交換水

59. 7部

④塩化アンモニウム (表面 p H調製剤)

0.8部

⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)

10部

(花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)

6メガファック「F1405」10%水溶液

2.0部

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)

【0139】実施例8

★実施例8に係るインクジェット記録用シートを作製した [0140]

実施例6における〈媒染剤塗布液 B1の組成〉を〈媒染 剤塗布液 B3〉に変更した以外は実施例6と同様にして★

<媒染剤塗布液B3の組成> **①酢酸ジルコニウム (架橋剤)**

0.65部

②ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液

25部

(媒染剤・架橋剤、日東紡(株)製)

```
33
                                            34
          3イオン交換水
                                            59. 7部
          ④塩化アンモニウム(表面 p H調製剤)
                                             0.8部
          ⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)
                                              10部
           (花王(株) 製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)
          ⑥メガファック「F1405」10%水溶液
           (大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)
【0141】実施例9
                             *実施例8と同様にして、実施例10に係るインクジェッ
実施例8の〈媒染剤塗布液B3の組成〉のうち、酢酸ジ
                              ト記録用シートを作製した
ルコニウムをトリエチレンテトラミンに変更した以外は
                              【0143】実施例11
実施例8と同様にして、実施例9に係るインクジェット 10 実施例8の〈媒染剤塗布液B3〉を〈媒染剤塗布液B
記録用シートを作製した
                              4) に変更した以外は実施例8と同様にして実施例11
【0142】実施例10
                              に係るインクジェット記録用シートを作製した
                               [0144]
実施例8の〈媒染剤塗布液B3の組成〉のうち、酢酸ジ
ルコニウムをアジピン酸ジヒドラジドに変更した以外は*
           <媒染剤塗布液 B 4 の組成>
          ①トリエチレンテトラミン(架橋剤)
                                        0.65部
          ②塩基性ポリ塩化アルミニウム10%水溶液(媒染剤)
                                           25部
           (A12(OH)5C1、多木化学(株)製の「PAC#1000」)
          3イオン交換水
                                        59.7部
          ②塩化アンモニウム(表面 p H調製剤)
                                         0.8部
          ⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)
                                          10部
           (花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)
          ⑥メガファック「F 1 4 0 5 」 1 0 % 水溶液
                                          2. 0部
           (大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)
【0145】実施例12
                             ※B5〉に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例
実施例1の〈色材受容層塗布液A1〉を〈色材受容層塗
                              12に係るインクジェット記録用シートを作製した。
布液A3〉に、〈媒染剤塗布液B1〉を〈媒染剤塗布液※
                              [0146]
           <色材受容層塗布液A3の組成>
          ①気相法シリカ微粒子 (無機微粒子)
                                           10.0部
           ((株)トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm)
          20イオン交換水
                                           51.7部
          ③「PAS-M-1」(60%水溶液)
                                           0.83部
           (分散剤、日東紡(株)製)
          ④ジアセトンアクリルアミド変性PVA(水溶性樹脂)8%水溶液
                                          27.8部
           (ユニチカ(株) 製の「D700」)
          ⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)
                                           1.2部
          (花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)
          60イオン交換水
                                           33.0部
[0147]
           <媒染剤塗布液B5の組成>
          ①アジピン酸ジヒドラジド(架橋剤)
                                           0.65部
          ②ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液
                                            25部
           (媒染剤・架橋剤、日東紡(株)製)
          3イオン交換水
                                          59. 7部
          ④塩化アンモニウム (表面 p H調製剤)
                                           0.8部
          ⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)
                                            10部
           (花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)
          ⑥メガファック「F1405」10%水溶液
                                           2. O部
           (大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)
【0148】実施例13
                            50 実施例12の〈媒染剤塗布液B5〉のアジピン酸ヒドラ
```

(18)

特開2003-335043

ジドをポリアクリル酸ヒドラジド (大塚化学 (株) 製の 「APA-H」) に変更した以外は、実施例12と同様 にして、実施例13に係るインクジェット記録用シート を作製した。

[0149] 実施例14

〈合成例1〉ポリアリルアミン(日東紡(株)製の「PA A-10C」)の10%水溶液114.0部にアクリロ ニトリル2. 7部を加え、室温で8時間かけて撹拌し、 水を添加して濃度を調製することでポリアリルアミン誘 チル化した化合物)の10%水溶液を得た。

【0150】実施例8の媒染剤塗布液B3におけるポリ アリルアミン「PAA-10C」を上記ポリアリルアミ ン誘導体1に変更したこと以外は、実施例8と同様にし て実施例14に係るインクジェット記録用シートを作製 した。.

【0151】実施例15

実施例8の〈色材受容層塗布液A1〉において、気相法 シリカ微粒子を気相法アルミナ微粒子に変更した以外は米

<媒染剤塗布液B6の組成>

*すべて実施例8と同様にして、実施例15に係るインク ジェット記録用シートを作製した。

【0152】比較例1

実施例1の色材受容層用塗布液A1におけるPVA K L318を本発明に係る官能基を含まないPVA124 ((株)クラレ製)に変更した以外は、実施例1と同様 にして比較例1に係るインクジェット記録用シートを作 製した。

【0153】比較例2

導体 1 (ポリアリルアミンのアミノ基の一部をシアノエ 10 実施例7 の色材受容層用塗布液 A 1 における P V A K L318をPVA124((株)クラレ製)に変更した 以外は、実施例7と同様にして比較例1に係るインクジ ェット記録用シートを作製した。

【0154】比較例3

実施例8の媒染剤塗布液B3を媒染剤塗布液B6に変更 した以外は実施例8と同様にして、比較例3に係るイン クジェット記録用シートを作製した

[0155]

①ポリ(トリメチルビニルベンジルアンモニウムクロライド)10%水溶液

25部

(媒染剤)

②イオン交換水

59.7部

③ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)

10部

(花王(株) 製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)

④メガファック「F1405」10%水溶液

※実施例1における色材受容層塗布液A1を色材受容層塗

更した以外は実施例1と同様にして比較例5に係るイン

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)

【0156】比較例4

実施例12の媒染剤塗布液B5を媒染剤塗布液B6に変 30 布液A4に、媒染剤塗布液B1を媒染剤塗布液B7に変 更した以外は実施例12と同様にして、比較例4に係る インクジェット記録用シートを作製した

クジェット記録用シートを作製した [0158]

【0157】比較例5

〔色材受容層用塗布液A4の組成〕

②気相法シリカ微粒子(無機微粒子)

10.0部

((株)トクヤマ製の「レオシールQS30」、平均一次粒子径7nm)

②イオン交換水

51.7部

③「PAS-M-1」(60%水溶液)

0.83部

(分散剤、日東紡(株)製)

④ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)8%水溶液

27.8部

((株) クラレ製の「PVA124」、鹸化度98.5%、重合度2400)

⑤ホウ酸(架橋剤)

0.4部

⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤)

(花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)

のイオン交換水

33.0部

[0159]

<媒染剤塗布液 B 7 の組成>

O硼酸(架橋剤)

0.65部

②ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液

25部

(媒染剤、日東紡(株)製)

35

37

30イオン交換水

38 59. 7部

④塩化アンモニウム(表面pH調製剤)

0.8部

⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤)

10部

(花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)

⑥メガファック「F1405」10%水溶液

. 2. 0部

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)

【0160】(評価試験)上記より得られた本発明のイ ンクジェット記録用シート、並びに比較用インクジェッ ト記録用シートの各々について、以下の評価試験を行な った。試験の結果は下記の表1に示す。

【0161】〈ヒビ割れ〉各インクジェット記録シート 表面のヒビ割れを目視で評価した。ヒビ割れが全く認め られない場合をA、一部ヒビ割れが認められた場合をB として評価した。

【0162】〈インク吸収性〉インクジェットプリンタ - (セイコーエプソン(株)製の「PM-900C」) を用いて、各インクジェット記録用シート上イエロー、 マゼンタ、シアン、ブラック、ブルー、グリーン、およ びレッドのベタ印画を印字し、10秒後、該画像上に紙 た。インクの転写が認められない場合をA、一部転写が 認められた場合をBとして評価した。

【0163】〈耐水性〉インクジェットプリンター(セ イコーエプソン(株)製の「PM-900C」)を用い て、各インクジェット記録用シート上イエロー、マゼン タ、シアン、ブラック、ブルー、グリーン、およびレッ ドのベタ印画を印字し、3時間放置した後、水中に1分 間浸漬し、インクの水中への流出程度を目視により評価 した。染料の流出が認められない場合をA、染料の流出 が認められ、徐々に画像濃度が低下した場合をBとして 30 評価した。

【0164】〈経時ニジミ〉インクジェットプリンター (セイコーエプソン(株)製の「PM-900C」)を 用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタと ブラックインクとを隣あわせにした格子状の線上パター ン (線幅0.28mm)を印画した。印画後に3時間放 置した後、温度40℃で相対湿度90%の恒温恒湿槽に 3日間保管し、ブラック部分の線幅を測定して、下記基

準に従い評価した。線幅が0.30mm未満で、経時ニ ジミの発生がほとんど認められない場合をA、線幅O. 30~0. 35 mm未満で、若干の経時ニジミが認めら 10 れた場合をB、線幅が0.35mm以上で経時ニジミが 顕著に認められた場合をCをして評価した。

【0165】<耐光性>インクジェットプリンター(セイ コーエプソン(株)製の「РМ-900С」)を用い て、各インクジェット記録用シート上にマゼンタのベタ 画像を印画した後、365nm以下の波長領域の紫外線 をカットするフィルターを通して、Xenon Wea ther-ometer Ci65A (ATLAS社 製)を用いて、温度25℃相対湿度32%の環境条件下 で3.8時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状 を接触押圧し、インクの紙への転写の程度により評価し 20 態で、温度20℃相対湿度91%の環境条件下に1時間 放置するサイクルを168時間かけて行なった。この試 験の前後の各色画像濃度を、反射濃度測定計(Xrit e社製の「Xrite938」) にて測定し、各色濃度 の残存率を算出した。残存率が、90%以上の場合を A、80~90%未満の場合をB、70~80%未満の 場合をC、70%未満の場合をDとして、評価した。 【0166】 <耐オゾン性>インクジェットプリンター (セイコーエプソン(株)製の「PM-900C」)を 用いて、各インクジェット記録用シート上にシアンのベ タ画像をそれぞれ印画し、オゾン濃度2.5ppmの環 境下で24時間保管した。保管前と保管後のシアン濃度 を、反射濃度測定計 (Xrite社製の「Xrite9

38」) にて測定し、該シアン濃度の残存率を算出し

た。残存率が、80%以上の場合をA、70~80%未

満の場合をB、60~70%未満の場合をC、60%未

[0167]

満の場合をDとして、評価した。

【表1】

40

39

	水溶性樹脂	架橋剤	空隙率%	ヒビ割れ	インク吸収性	耐水性	経時ニジミ	耐光性	耐ガス性
実施例1	PVA KL318	PAA-10C	56	A	A	A	A	В	В
実施例2	PVA KL318	PAA-10C	59	A	A	A	A	В	В
実施例3	PVA KM618	PAA-10C .	60	Α	A	A	Α	. в	В
実施例4	ポリアクリル酸	PAA-10C	55	A	Α	Α	A	8	В
実施例5	CMC	PAA-10C	54	A	A	Α	A	В	В
実施例6	7200	PAA-10C	62	Α	Α	Α	A	В	В
夹施例7	PVA KL318	PAA-10C /乳酸アルミニウム	59	Α	A	A	A	В	В
実施例8	Z200	PAA-10C /酢酸ジルコニウム	61	Α	· A	A	A	Α	В
実施例9	2200	PAA-10C /トリエチレンテトラミン	B1	A	A	A	A	A	B.
英施例10		PAA-10C /アジビン酸ジヒドラジド	62	A	Α .	A	A	Α	В
実施例11		トリエチレンテトラミン	60	Α	A	Α	A	• 🗚	В
実施例12		アジピン酸ジヒドラジド	61	A	A	A	Α	8	A
実施例13		APA-H	59	A	A	Α.	. A	В	Α
実施例14		ポリアリルアミン誘導体1	60	Α	Α	A	A	A	Α
実施例15	Z200 ·	PAA-10C /酢酸ジルコニウム	62	A	A	` A	,A Á	A	В
	PVA124		42	В	В	В	С	С	C
	PVA124		45	В	В	В	С	В	С
	D200		46	В	В	В	С	C	C
	2700		45	В	В	В	С	C	C
比较例5	PVA124	ホウ酸	60	A	Α.	Α	В	C	· C·

【0168】上記の表1の結果から、本発明の水溶性樹脂/架橋剤の組み合わせからなるインクジェット記録用シート(実施例1~15)は、ヒビ割れ等の発生がなく強固であり、耐水性、インク吸収性に優れていることが判明した。さらに、本発明のインクジェット記録用シートは、高湿条件下での画像ニジミが抑制され、高濃度のオゾン環境下およびキセノン照射試験後の画像の濃度残存率は高く、保存安定性に優れた記録シートであること*30

*が判明した。

[0169]

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用シートは 排水規制物質であるホウ素化合物を使用することなく、 ヒビ割れ等の発生が無く強固で、良好なインク吸収性を 有し、画像部の保存安定性に優れたインクジェット記録 用シートである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06

2H086 BA01 BA15 BA33 BA35 BA37

BA41 BA57

4D075 BB24Z BB96Y CA35 CA38

CA48 CB02 CB04 CB06 DA06

DB18 DB31 DB48 DB53 DC27

EA06 EB07 EB19 EB22 EB55

EB56 EC07 EC08 EC24 EC37